

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 40 37 556 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 40 37 556.0
㉔ Anmeldetag: 26. 11. 90
㉕ Offenlegungstag: 29. 5. 91

㉖ Int. Cl.⁵:
C 09 B 67/20
C 07 D 487/04
C 09 D 17/00
C 08 K 5/3415
// (C07D 487/04,
209:00,
209:00)C09B 57/00,
C08J 3/20,D01F 1/04

DE 40 37 556 A 1

㉗ Unionspriorität: ㉘ ㉙ ㉚
28.11.89 CH 4254/89

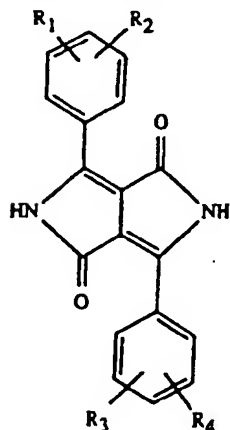
㉛ Anmelder:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

㉜ Vertreter:
Zumstein, F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

㉝ Erfinder:
Wallquist, Olof, Dr., Marly, CH; Iqbal, Abul, Dr.,
Arconciel, CH

㉞ Neue Stoffzusammensetzungen auf Basis von Diketopyrrolopyrrolen

Stoffzusammensetzung enthaltend
a) mindestens ein Diketopyrrolopyrrol der Formel



(I).

Solche Stoffzusammensetzungen eignen sich ausgezeichnet zum Färben von hochmolekularem organischem Material und zeichnen sich insbesondere durch ein gutes rheologisches Verhalten und in den damit erhaltenen Ausfärbungen durch hohe Sättigung aus.

worin R₁, R₂, R₃ und R₄, unabhängig voneinander -H, -Cl, -Br, -CH₃, -OCH₃, -C₆H₅ oder -CN bedeuten, und
b) 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Diketopyrrolopyrrol
a), eines Gemisches aus mindestens 3 verschiedenen symmetrischen und unsymmetrischen Diketopyrrolopyrrolen der Formel I mit der oben angegebenen Bedeutung, mit der Bedingung, daß in mindestens einem davon mindestens einer der Reste R₁, R₂, R₃ und R₄ eine Gruppe der Formel -SO₃⁻X⁺ aufweist

DE 40 37 556 A 1

Beschreibung

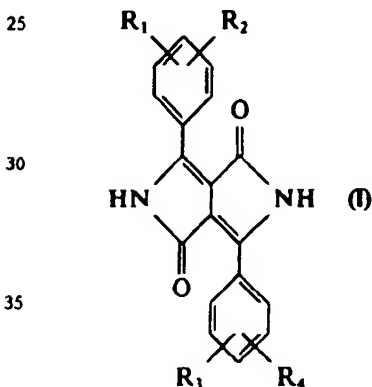
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Stoffzusammensetzungen enthaltend ein Diketopyrrolopyrrol und einen kleineren Anteil eines teilweise sulfonierten Gemisches von mindestens 3 Diketopyrrolopyrrolen.

5 Diketopyrrolopyrrole stellen bekannte Verbindungen dar, die beispielsweise in den US-PS 44 15 685 und 45 85 878 als Pigmente zum Färben von organischen Polymeren beschrieben sind. Aus der US-PS 47 91 204 ist bekannt, daß durch Beimischen eines kleineren Anteils eines beispielsweise sulfonierten, carboxylierten, phosphonierten oder N-imidomethylierten Diketopyrrolopyrrols zu einem Diketopyrrolopyrrol bessere Pigmenteigenschaften und auch ein besseres rheologisches Verhalten erzielt werden können. Es hat sich allerdings
10 gezeigt, daß die schon beachtlichen Eigenschaften dieser Gemische nicht immer den heutigen hohen Ansprüchen der Technik genügen. Zudem ist ihre Herstellung umständlich und demnach energieaufwendig.

Es ist nun gefunden worden, daß die Pigmenteigenschaften von Diketopyrrolopyrrolen, insbesondere deren rheologisches Verhalten und bestimmte koloristische Eigenschaften, wie vor allem die Sättigung, überraschend in noch erheblicherem Maße verbessert werden können, wenn man einem Diketopyrrolopyrrol einen kleineren
15 Anteil eines zumindest partiell sulfonierten Gemisches aus mindestens 3 verschiedenen symmetrischen und unsymmetrischen Diketopyrrolopyrrolen beimischt. Die einzusetzenden sulfonierten Diketopyrrolopyrrolgemische können, im Gegensatz zu den aus der US-PS 47 91 204 bekannten nächstvergleichbaren sulfonierten Diketopyrrolopyrrole, zu deren Herstellung 4 Stufen notwendig sind, in nur zwei Stufen, also erheblich energiesparend und deshalb umweltfreundlicher, hergestellt werden.

20 Die vorliegende Anmeldung betrifft demnach eine Stoffzusammensetzung enthaltend

a) mindestens ein Diketopyrrolopyrrol der Formel



40 worin R₁, R₂, R₃ und R₄, unabhängig voneinander —H, —Ch, —Br, —CH₃, —OCH₃, —C₆H₅ oder —CN bedeuten, und

(b) 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Diketopyrrolopyrrol a), eines Gemisches aus mindestens 3 verschiedenen symmetrischen und unsymmetrischen Diketopyrrolopyrrolen der Formel I, worin R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander —H, —Cl, —Br, —CH₃, —OCH₃, —C₆H₅ oder eine Gruppe der Formel —SO₃[⊖]X[⊕]

45 bedeuten, worin X[⊕] H[⊕] oder eine Gruppe der Formeln $\frac{M^{n⊕}}{n}$ oder N[⊕](R₅)(R₆)(R₇)(R₈) darstellt, wobei M^{n⊕} ein n-wertiges Metallkation, n die Zahlen 1, 2 oder 3, R₅, R₆, R₇, R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁—C₁₈-Alkyl, C₅—C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁—C₁₈-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten oder R₇ und R₈ zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrolidin-, Imidazolidin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinrest, oder R₆, R₇ und R₈ zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrol-, Pyridin-, Picolin-, Pyrazin-, Chinolin- oder Isochinolinrest bilden, mit der Bedingung, daß in diesem Gemisch mindestens einer der Reste R₁, R₂, R₃ oder R₄ eine Gruppe der Formel —SO₃[⊖]X[⊕] bedeutet.

55 In den erfindungsgemäßen Stoffzusammensetzungen handelt es sich bei den Diketopyrrolopyrrolen der Formel I sowohl in Komponente a) als auch in Komponente b) bevorzugt um solche, worin R₂ und R₄ Wasserstoff sind und R₁ und R₃, unabhängig voneinander 4-Cl, 4-Br, 4-CH₃, 4-OCH₃, 4-C₆H₅, 3-CN oder insbesondere Wasserstoff und 4-Cl bedeuten.

Vorzugsweise wird das sulfonierte Diketopyrrolopyrrolgemisch b) dem Diketopyrrolopyrrol a) in Mengen von 1,5 bis 7 Gew.%, bezogen auf das Diketopyrrolopyrrol a), beigemischt.

60 X[⊕] ist vorzugsweise H[⊕] oder insbesondere eine Gruppe der Formel $\frac{M^{n⊕}}{n}$.

Stellt X[⊕] eine Gruppe der Formel $\frac{M^{n⊕}}{n}$ dar, so handelt es sich bei M^{n⊕} beispielsweise um ein Alkali-, Erdalkali-, Aluminium- oder Übergangsmetallkation, wie z. B. Na[⊕], K[⊕], Mg^{2⊕}, Ca^{2⊕}, Sr^{2⊕}, Ba^{2⊕}, Mn^{2⊕}, Cu^{2⊕}, Ni^{2⊕}, Cd^{2⊕}, Co^{3⊕}, Al^{3⊕}, und Cr^{3⊕}, insbesondere aber um ein Alkali- oder Erdalkalikation (n = 1 oder 2) und bevorzugt um Ca^{2⊕}.

65 Bedeuten etwaige Substituenten C₁—C₁₈-Alkyl, so handelt es sich dabei z. B. um Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl.

Bedeutung R_5 , R_6 , R_7 und R_8 C_5 – C_6 -Cycloalkyl, dann handelt es sich z. B. um Cyclopentyl oder insbesondere um Cyclohexyl.

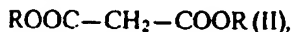
Als durch C_1 – C_{18} -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten R_5 , R_6 , R_7 und R_8 vorzugsweise durch C_{12} – C_{18} -Alkyl substituiertes Phenyl.

Als Beispiele für $N^+(R_5)(R_6)(R_7)(R_8)$ seien genannt; N^+H_4 , $N^+H_3CH_3$, $N^+H_2(CH_3)_2$, $N^+H_3C_2H_5$, $N^+H_2(C_2H_5)_2$, $N^+H_3C_3H_7$ -iso, N^+H_3 -n-Octadecyl, N^+H_3 -Cyclohexyl, N^+H_2 -(Cyclohexyl) $_2$, $N^+H_2(CH_3)(C_6H_5)$, $N^+H_3C_6H_5$, N^+H_3 -p-Octadecylphenyl, $N^+(CH_3)_4$ und $N^+(CH_3)_3$ -n-Hexadecyl.

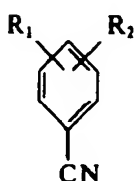
Bei den Diketopyrrolopyrrolen der Formel I handelt es sich, wie oben bereits erwähnt, um bekannte Verbindungen.

Die sulfonierten Diketopyrrolopyrrolgemische b) sind neu und stellen, mit den gleichen oben bereits für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und X^+ angegebenen Bevorzugungen, einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar.

Ihre Herstellung, die ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung ist, erfolgt z. B. durch Umsetzung von 1 Mol eines Bernsteinsäurediesters der Formel

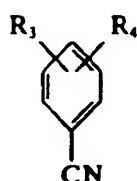


worin R Niederalkyl bedeutet, mit 2 Mol eines Gemisches zweier verschiedener Nitrile der Formeln



(III)

und



(IV)

worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander $-H$, $-Cl$, $-Br$, $-CH_3$, $-OCH_3$ oder $-C_6H_5$ bedeuten, in Gegenwart einer starken Base, wobei mindestens einer der Reste R_1 , R_2 , R_3 und R_4 Wasserstoff sein muß, im Molverhältnis III : IV von 9 : 1 bis 1 : 9, bevorzugt von 3 : 1 bis 1 : 3, insbesondere von 1 : 1, und anschließende Sulfonierung des erhaltenen Gemisches nach an sich bekannten Verfahren mittels Oleums, konz. Schwefelsäure, flüssigen Schwefeltrioxids oder Chlorsulfonsäure. Die so in zwei Stufen erhaltenen Produkte werden danach gegebenenfalls durch Umsetzung mit einem erfindungsgemäß in Frage kommenden Metallsalz, z. B. einem Acetat, Carbonat, Chlorid, Nitrat oder Sulfat, oder mit einem Amin bzw. Aminsatz in die entsprechenden Metall- bzw. Aminsatzderivaten übergeführt.

R bedeutet als Niederalkyl, z. B. Methyl, Ethyl und insbesondere Isopropyl, tert.-Butyl und tert.-Amyl.

Die Bernsteinsäuredieester der Formel II und die Nitrile der Formeln III und IV sind bekannte Verbindungen und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Man führt die Umsetzung des Bernsteinsäurediesters mit den Nitrilen zweckmäßig in einem organischen Lösungsmittel durch. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-pentanol oder 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol, Glykole, wie Ethylenglykol oder Diethylenglykol, ferner Ether, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, oder Glykolether, wie Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Diethylenglykol-monomethylether oder Diethylenglykol-monoethylether, ferner dipolar-aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Benzonitril, Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Nitrobenzol oder N-Methylpyrrolidion, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol oder durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Benzol, wie Toluol, Xylol, Anisol oder Chlorbenzol, oder aromatische N-Heterocyklen, wie Pyridin, Picolin oder Chinolin. Zudem ist es auch möglich, das umzusetzende Nitrilgemisch gleichzeitig als Lösungsmittel zu verwenden, falls es im Temperaturbereich, in dem die Umsetzung erfolgt, flüssig ist. Die genannten Lösungsmittel können auch als Mischungen eingesetzt werden. Zweckmäßig verwendet man 5–10 Gew.-Teile Lösungsmittel auf 1 Gew.-Teil der Reaktionsteilnehmer. Man verwendet bevorzugt einen Alkohol als Lösungsmittel, insbesondere einen sekundären oder tertiären Alkohol. Bevorzugte tertiäre Alkohole sind tert.-Butanol und tert.-Amylalkohol.

Die Umsetzung wird in Gegenwart einer starken Base durchgeführt. Geeignete starke Basen sind z. B. Alkalihydroxide, wie Natrium-, Kalium- oder Lithiumhydroxid, oder Erdalkalihydroxide, wie Calcium- oder Magnesiumhydroxid, oder Alkaliamide, wie Lithium- oder Natriumamid, oder Alkalihydride, wie Lithiumhydrid oder Natriumhydrid, oder Erdalkali- oder Alkalialkoholate, die sich insbesondere von primären, sekundären oder tertiären aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen ableiten, wie z. B. Natrium-, Kalium- oder Lithiummethylat, -ethylat, n-propylat, -isopropylat, n-butylat, -sek.-butylat, -tert.-butylat, -2-methyl-2-butylat, -2-methyl-2-pentylat, -3-methyl-3-pentylat, -3-ethyl-3-pentylat, oder Erdalkali- oder Alkaliphenolate oder o-alkylsubstituierte Phenolate, wie Natrium- oder Kalium-o-Kresolat. Man kann aber auch ein Gemisch der genannten Basen verwenden.

Man verwendet als starke Base bevorzugt Alkalialkoholate, wobei Alkali insbesondere Natrium oder Kalium bedeutet, und das Alkoholat sich bevorzugt von einem sekundären oder tertiären Alkohol ableitet. Besonders bevorzugte starke Basen sind daher z. B. Natrium- oder Kalium-isopropylat, -sek.-butylat, -tert.-butylat und -tert.-amylat.

Man kann die starke Base in einer Menge von insbesondere 0,1 bis 4 Mol, bevorzugt 1,9 bis 2,2 Mol, bezogen auf den Reaktanden Bernsteinsäurediester, einsetzen. Je nach Reaktionspartner und Verfahrensweise, wie z. B. beim Recyclisieren, können sich kleinere Basenmengen durchaus vorteilhaft auf die Ausbeute auswirken. In bestimmten Fällen kann andererseits auch ein Basenüberschuß die Ausbeute günstig beeinflussen. In der Regel

5 genügen jedoch stöchiometrische Mengen an Base.

Die genannten starken Basen können zusammen mit einem Phasentransferkatalysator eingesetzt werden. Dies ist vor allem dann von Vorteil, wenn die Löslichkeit einer bestimmten Base in einem bestimmten Lösungsmittel gering ist. Die Phasentransferkatalysatoren können in einer Menge von 0,001 bis 50 Mol-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,3 Mol-%, bezogen auf den Reaktanden Bernsteinsäurediester, eingesetzt werden. Dazu eignen sich die

10 üblichen, in der Literatur beschriebenen Phasentransferkatalysatoren, wie sie z. B. in CHEMTECH, Februar 1980, S. 111, Tabelle 1, aufgeführt sind, nämlich beispielsweise quaternäre Salze, cyclische Polyether, offenkettige Polyether, N-Alkylphosphoramidate oder mit Methylen überbrückte Phosphor- oder Schwefeloxide.

Man arbeitet zweckmäßig bei einer Temperatur von 60 bis 140°C, vorzugsweise von 80 bis 120°C.

Zur Umsetzung des Bernsteinsäurediesters mit den Nitrilen ist es grundsätzlich möglich, bei tieferer Temperatur alle Komponenten vorzulegen und dann das Gemisch in den Bereich der Reaktionstemperatur zu erwärmen, oder in beliebiger Reihenfolge die einzelnen Komponenten im Bereich der Reaktionstemperatur zueinander

20 zuzugeben. Eine bevorzugte Ausführungsform, die sich in der Regel besonders günstig auf die Ausbeute auswirkt, besteht darin, daß man das Nitrilgemisch zusammen mit der Base vorlegt und den Bernsteinsäurediester im Bereich der Reaktionstemperatur zudosiert.

Insbesondere bei Alkoholaten, die sich aus niederen Alkoholen ableiten, wie z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol oder tert.-Butanol, kann es sich als notwendig erweisen, den bei der Umsetzung entstehenden niederen Alkohol laufend aus dem Reaktionsmilieu zu entfernen, um höhere Ausbeuten zu erzielen.

Verwendet man als Lösungsmittel einen Alkohol und als Base ein Alkoholat, so kann es vorteilhaft sein, einen

25 Alkohol und ein Alkoholat mit gleichen Alkylteilen zu wählen. Ebenso vorteilhaft kann es sein, wenn zudem noch der Bernsteinsäurediester ebensolche Alkylgruppen enthält. Zur Hydrolyse des Kondensationsproduktes kann man eine Säure, einen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen, wie Methanol oder Ethanol, vorzugsweise aber Wasser, verwenden. Als Säuren kommen z. B. aliphatische oder aromatische Carbon- oder Sulfonsäuren in Betracht, wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Benzoesäure oder Benzolsulfonsäure. Weiterhin kommen als Säuren auch Mineralsäuren in Betracht, wie Chlorwasserstoff, dessen wässrige Lösung, sowie Kohlensäure, verdünnte Schwefel- und Phosphorsäure.

Bei der Hydrolyse fällt das Diketopyrrolopyrrolgemisch aus und kann durch Abfiltrieren isoliert werden.

Bei der Sulfonierung hängen die einzusetzende Konzentration des Sulfonierungsmittels und die auszuwählenden Reaktionsbedingungen eng mit der Anzahl der Sulfosäuregruppen zusammen, welche in das Diketopyrrolo-

35 pyrrolgemisch eingeführt werden sollen. Die erfindungsgemäßen Stoffzusammensetzungen erhält man durch Mischen der einzelnen Komponenten a) und b) im gewünschten Mengenverhältnis entweder direkt im Anreibemedium oder in einem zusätzlichen Mischvorgang in Wasser oder Schwefelsäure. Eine Umsalzung zum gewünschten Metallsalz kann gegebenenfalls auch nachträglich durch Behandlung der erfindungsgemäßen Stoffzusammensetzung (enthaltend z. B. das Natriumsalz) mit einem entsprechenden Metallsalz [z. B. $\text{Ca}(\text{SO}_4)$] erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Stoffkompositionen können als Pigmente zum Färben von hochmolekularem organischem Material verwendet werden.

Hochmolekulare organische Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Stoffkompositionen gefärbt bzw. pigmentiert werden können, sind z. B. Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, wie Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze, Alkydharze, Phenoplaste, Polycarbonat, Polyolefine, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyamide, Polyurethane, Polyester, Fluorpolymerisate, wie z. B. Polyfluorethylen, Polytrifluorchlorethylen oder Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen-Mischpolymerisat, und ferner Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen.

Die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Stoffkompositionen als Toner oder in Form von Präparaten einzusetzen. Bezogen auf das zu pigmentierende hochmolekulare organische Material kann man die erfindungsgemäßen Stoffkompositionen in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gew.%, einsetzen.

Die Pigmentierung der hochmolekularen organischen Substanzen mit den erfindungsgemäßen Stoffkompositionen erfolgt beispielsweise derart, daß man eine solche Stoffkomposition gegebenenfalls in Form von Masterbatches diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt. Das pigmentierte Material wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren, wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Gießen oder Spritzguß, in die gewünschte endgültige Form gebracht. Oft ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung sogenannte Weichmacher einzuverleiben. Als solche können z. B. Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure dienen. Die Weichmacher können vor oder nach der Einverleibung der erfindungsgemäßen Stoffkomposition in die Polymeren eingearbeitet werden. Es ist ferner möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den erfindungsgemäßen Stoffkompositionen noch Füllstoffe bzw. andere farbgebende Bestandteile, wie Weiß-, Bunt- oder Schwarzpigmente, in beliebigen Mengen zuzufügen.

Zum Pigmentieren von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und

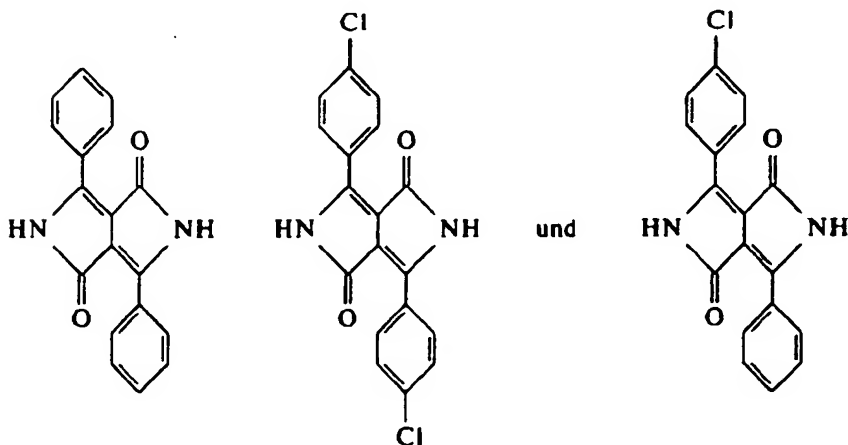
die erfindungsgemäßen Stoffkompositionen gegebenenfalls zusammen mit Zusatzstoffe, wie Füllmitteln, anderen Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, in einem gemeinsamen organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, daß man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt.

Die mit den erfindungsgemäßen Stoffkompositionen, welche durch gute rheologische Eigenschaften charakterisiert sind, erhaltenen Färbungen, beispielsweise in Kunststoffen, Fasern, Lacken oder Drucken, zeichnen sich durch gute allgemeine Eigenschaften, wie gute Dispergierbarkeit, hohe Farbstärke, gute Überlackier-, Migrations-, Hitze-, Licht- und Wetterbeständigkeit, sowie durch einen guten Glanz aus.

Das in der erfindungsgemäßen Stoffzusammensetzung als Komponente b) verwendete sulfonierte Diketopyrrolopyrrolgemisch kann aber auch selbst als Pigment zum Einfärben der oben aufgeführten hochmolekularen organischen Materialien eingesetzt werden. Hierfür kann es als Rohprodukt oder auch nach zweckmäßiger Konditionierung/Nachbehandlung, beispielsweise wie oben für die erfindungsgemäßen Stoffzusammensetzungen bereits ausgeführt, eingesetzt werden. Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

a) In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 120 ml t-Amylalkohol (trocken) vorgelegt. Unter langsamem Rühren werden 6,9 g Natrium und 0,1 g Sulfobernsteinsäure-bis-2-ethylhexylester-Na-Salz zugegeben, und das Gemisch wird auf 95–102°C aufgewärmt. Das geschmolzene Natrium wird nun unter heftigem Rühren unter Stickstoff über Nacht bei 95°C gehalten. Die entstandene Lösung wird dann auf 85°C abgekühlt und mit einer Mischung von 14,04 g 4-Chlorbenzonitril und 10,3 g Benzonitril versetzt. Anschließend werden bei 95°C innerhalb 2 Stunden 20,3 g Bernsteinsäure-diisopropylester zudosiert. Man läßt die Reaktionsmischung 5 Stunden bei 95°C ausreagieren und dann auf Raumtemperatur abkühlen. Man gießt die erhaltene Mischung auf 300 ml kaltes Wasser aus, das Gemisch wird 1 Stunde am Rückfluß geheizt und anschließend einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das erhaltene Gemisch wird bei 60°C abfiltriert, mit 1000 ml Wasser gewaschen und im Vakuumofen bei 80°C getrocknet. Ausbeute: 23,6 g eines roten Pulvers enthaltend im wesentlichen die Verbindungen der Formeln



Analyse (%):

Gefunden: C = 64,93; H = 3,45; N = 8,38; Cl = 13,72.

b) In einem Sulfierkolben werden 160 g Oleum (25%) und 160 g Schwefelsäure-monohydrat vorgelegt. Bei 2–5°C werden innerhalb 30 Minuten 20 g des gemäß Beispiel 1a) erhaltenen Gemisches eingetragen. Es wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, und die entstandene Lösung wird anschließend auf 1000 g Eis und 280 ml Wasser gegossen. Die erhaltene Suspension wird 15 Minuten gerührt, auf 75°C erhitzt, dann werden 120 g NaCl zugegeben. Es wird eine Stunde bei 75°C ausgerührt. Danach wird die Suspension bei Raumtemperatur filtriert, mit 5%iger NaCl-Lösung gewaschen, bis das Filtrat farblos ist, und das Nutschgut wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 29,0 g rotviolett Pulver.

Analyse (%):

C = 40,7; H = 2,3; N = 5,1; S = 4,8; Cl = 17,9.

Cl_{ion} = 9,6; H₂O = 2,4.

c) In einem Sulfierkolben werden 964 g feuchtes (36,3% Festkörperanteil) 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol vorgelegt. Das Volumen wird mit deionisiertem Wasser auf 8 l gestellt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 8,1 g des gemäß Beispiel 1b) hergestellten Produktes in 900 ml Wasser (60°C) zugegeben, und das Gemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 100 g CaCl₂ in etwa 500 ml Wasser gelöst zugegeben, es wird auf 75°C erhitzt, und eine Stunde bei 75°C gerührt und bei Raumtemperatur filtriert. Das Nutschgut wird gut mit Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 352 g rotes Pulver mit ausgezeichneten koloristischen und

rheologischen Eigenschaften.

Beispiel 2—6

- 5 Man verfährt wie in Beispiel 1c beschrieben, verwendet jedoch anstatt 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol die in unterstehender Tabelle aufgeführten Pigmente als feuchte Filterkuchen. Man erhält Pigmentpulver mit ausgezeichneten rheologischen und koloristischen Eigenschaften.

Beispiel

10

2	1,4-Diketo-3,6-di-(4-bromphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol
3	1,4-Diketo-3,6-di-(4-methylphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol
4	1,4-Diketo-3,6-di-(3-methoxyphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol
5	1,4-Diketo-3,6-di-(4-phenylphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol
15 6	1,4-Diketo-3,6-di-(3-cyanphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol

Beispiel 7

- 20 Man verfährt wie in Beispiel 1c beschrieben, verwendet jedoch anstatt CaCl_2 Trimethylhexadecylammonium-bormid. Man erhält ein rotes Pigment mit ausgezeichneten rheologischen und koloristischen Eigenschaften.

Beispiel 8

- 25 Man verfährt wie in Beispiel 5 beschrieben, verwendet jedoch anstatt CaCl_2 Trimethylhexadecylammonium-bromid. Man erhält ein rotes Pigment mit ausgezeichneten rheologischen und koloristischen Eigenschaften.

Beispiel 9

- 30 Man verfährt wie in Beispiel 6 beschrieben, verwendet jedoch anstatt CaCl_2 Trimethylhexadecylammonium-bromid. Man erhält ein oranges Pigment mit ausgezeichneten rheologischen und koloristischen Eigenschaften.

Beispiel 10

- 35 Man verfährt wie in Beispiel 1a beschrieben, verwendet jedoch anstatt 4-Chlorbenzonitril eine entsprechende Menge 4-Phenylbenzonitril. Das erhaltene rote Pigmentpulver wird analog den Beispielen 1b und 1c weiter verarbeitet. Man erhält ein rotes Pigment mit ausgezeichneten rheologischen und koloristischen Eigenschaften.

Beispiel 11

- 40 Man verfährt wie in Beispiel 1a beschrieben, verwendet jedoch anstatt 4-Chlorbenzonitril eine entsprechende Menge 4-Methylbenzonitril. Das erhaltene rote Pigmentpulver wird analog den Beispielen 1b und 1c weiter verarbeitet. Man erhält ein rotes Pigment mit ausgezeichneten rheologischen und koloristischen Eigenschaften.

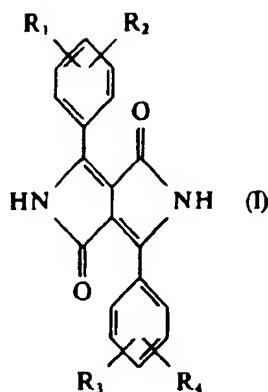
Beispiel 12

- 45 Anwendung in einem Alkydmelamineinbrennlack. Eine Mischung von 460 g Steatitkugeln von 8 mm Durchmesser, ein Alkydlack bestehend aus 58,7 g Alkydharz® Alkydal F 310 (BAYER AG) 60%ig in Xylol, 58,7 g Alkydharz® Alkydal F 32 (BAYER AG) 60%ig in Xylol, 2,0 g® Silikonöl A, 1%ig in Xylol (BAYER AG), 4,0 g n-Butanol, 4,0 g Dowanol, 15 g Xylol, 5,6 g Dispergiermittel® Disperbyk D-160 (BYK-Chemie) und ferner 28,0 g
50 des gemäß Beispiel 1 hergestellten Pigmentgemischs werden in einer Glasflasche mit "Twist-off"-Verschluß während 72 Stunden auf dem Rollgestell dispergiert. Nach Zugabe von 24,0 g der Melaminkomponente® Cymel 327 (Cyanamid) 90%ig in Xylol wird eine Stunde auf dem Rollgestell weiter dispergiert. Anschließend werden die Steatitkugeln abgetrennt. Die so erhaltene Farblackanreicherung wird auf®-Milar-Transparenzfolien appliziert und anschließend während 30 Minuten bei 130°C eingebrannt (Lackschichtdicke 50 µm). Man erhält eine rote
55 Ausfärbung mit ausgezeichneten koloristischen und rheologischen Eigenschaften.

Patentansprüche

1. Stoffzusammensetzung enthaltend

- 60 a) mindestens ein Diketopyrrolopyrrol der Formel



worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 , unabhängig voneinander $-H$, $-Cl$, $-Br$, $-CH_3$, $-OPCH_3$, $-C_6H_5$ oder $-CN$ bedeuten, und

b) 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Diketopyrrolopyrrol a), eines Gemisches aus mindestens 3 verschiedenen symmetrischen und unsymmetrischen Diketopyrrolopyrrolen der Formel I, worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander $-H$, $-Cl$, $-Br$, $-CH_3$, $-OCH_3$, $-C_6H_5$ oder eine Gruppe der

Formel $-SO_3^{\oplus}X^{\oplus}$ bedeuten, worin X^{\oplus} H^{\oplus} oder eine Gruppe der Formeln $\frac{M^{n\oplus}}{n}$ oder $N^{\oplus}(R_5)(R_6)(R_7)(R_8)$ darstellt, wobei $M^{n\oplus}$ ein n-wertiges Metallkation, n die Zahlen 1, 2 oder 3, R_5 , R_6 , R_7 , R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkyl, C_5-C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_{18} -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten oder R_7 und R_8 zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrolidin-, Imidazolidin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinrest, oder R_6 , R_7 und R_8 zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrol-, Pyridin-, Picolin-, Pyrazin-, Chinolin- oder Isochinolinrest bilden, mit der Bedingung, daß in diesem Gemisch mindestens einer der Reste R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 eine Gruppe der Formel $-SO_3^{\oplus}X^{\oplus}$ bedeutet.

2. Stoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Diketopyrrolopyrrolen der Formel I sowohl in a) als auch in b) um solche handelt, worin R_2 und R_4 Wasserstoff sind und R_1 und R_3 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, 4-Cl, 4-Br, 4- CH_3 , 4- OCH_3 , 4- OCH_3 , 4- C_6H_5 oder 3-CN bedeuten.

3. Stoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Diketopyrrolopyrrolen der Formel I sowohl in a) als auch in b) um solche handelt, worin R_2 und R_4 Wasserstoff sind und R_1 und R_3 , unabhängig voneinander, Wasserstoff oder 4-Cl bedeuten.

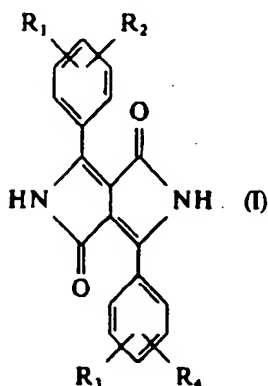
4. Stoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das sulfonierte Diketopyrrolopyrrolgemisch b) dem Diketopyrrolopyrrol a) in Mengen von 1,5 bis 7 Gew.%, bezogen auf das Diketopyrrolopyrrol a), beigemischt ist.

5. Stoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X^{\oplus} H^{\oplus} oder eine Gruppe der Formel $\frac{M^{n\oplus}}{n}$ darstellt, worin $M^{n\oplus}$ ein Alkali-, Erdalkali-, Aluminium- oder Übergangsmetallkation ist.

6. Stoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X^{\oplus} eine Gruppe der Formel $\frac{M^{n\oplus}}{n}$ darstellt, worin $M^{n\oplus}$ ein Alkali- oder Erdalkalikation und n die Zahlen 1 oder 2 bedeuten.

7. Stoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X^{\oplus} ein Calciumkation bedeutet.

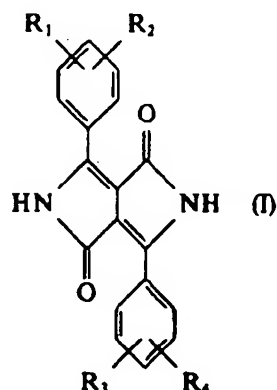
8. Gemisch aus mindestens 3 verschiedenen symmetrischen und unsymmetrischen Diketopyrrolopyrrolen der Formel I



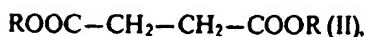
worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 , unabhängig voneinander, $-H$, $-Cl$, $-Br$, $-CH_3$, $-OCH_3$, $-C_6H_5$ oder eine

Gruppe der Formel $-\text{SO}_3^\ominus\text{X}^\oplus$ bedeuten, worin X^\oplus H^\oplus oder eine Gruppe der Formeln $\frac{\text{M}^{n\oplus}}{n}$ oder $\text{N}^\oplus(\text{R}_5)(\text{R}_6)(\text{R}_7)(\text{R}_8)$ darstellt, wobei $\text{M}^{n\oplus}$ ein n-wertiges Metallkation, n die Zahlen 1, 2 oder 3, R_5 , R_6 , R_7 , R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkyl, C_5-C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_{18} -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten oder R_7 und R_8 zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrolidin-, Imidazolidin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinrest, oder R_6 , R_7 und R_8 zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrol-, Pyridin-, Picolin-, Pyrazin-, Chinolin- oder Isochinolinrest bilden, mit der Bedingung, daß im Gemisch mindestens einer der Reste R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 eine Gruppe der Formel $-\text{SO}_3^\ominus\text{X}^\oplus$ bedeutet.

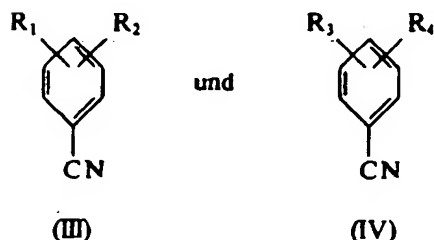
9. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus mindestens 3 verschiedenen symmetrischen und unsymmetrischen Diketopyrrolopyrrolen der Formel I



worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 , unabhängig voneinander $-\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ oder eine Gruppe der Formel $-\text{SO}_3^\ominus\text{X}^\oplus$ bedeuten, worin X^\oplus H^\oplus oder eine Gruppe der Formeln $\frac{\text{M}^{n\oplus}}{n}$ oder $\text{N}^\oplus(\text{R}_5)(\text{R}_6)(\text{R}_7)(\text{R}_8)$ darstellt, wobei $\text{M}^{n\oplus}$ ein n-wertiges Metallkation, n die Zahlen 1, 2 oder 3, R_5 , R_6 , R_7 , R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkyl, C_5-C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_{18} -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten oder R_7 und R_8 zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrolidin-, Imidazolidin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinrest, oder R_6 , R_7 und R_8 zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrol-, Pyridin-, Picolin-, Pyrazin-, Chinolin- oder Isochinolinrest bilden, mit der Bedingung, daß im Gemisch mindestens einer der Reste R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 eine Gruppe der Formel $-\text{SO}_3^\ominus\text{X}^\oplus$ bedeutet, durch Umsetzung von 1 Mol eines Bernsteinsäurediesters der Formel



worin R Niederalkyl bedeutet, mit 2 Mol eines Gemisches zweier verschiedener Nitrile der Formeln



worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 , unabhängig voneinander $-\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$ oder $-\text{C}_6\text{H}_5$ bedeuten, in Gegenwart einer starken Base, wobei mindestens einer der Reste R_1 , R_2 , R_3 und R_4 Wasserstoff sein muß, im Molverhältnis III : IV von 9 : 1 bis 1 : 9, und anschließende Sulfonierung des erhaltenen Gemisches nach an sich bekannten Verfahren mittels Oleums, konz. Schwefelsäure, flüssigen Schwefeltrioxids oder Chlorsulfonsäure.

10. Hochmolekulares organisches Material enthaltend eine Stoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1.

11. Hochmolekulares organisches Material enthaltend ein Gemisch gemäß Anspruch 8.